

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-313766

(P2000-313766A)

(43) 公開日 平成12年11月14日 (2000. 11. 14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 L 1/10		C 0 8 L 1/10	
C 0 8 J 5/18	C E P	C 0 8 J 5/18	C E P
C 0 8 L 1/12		C 0 8 L 1/12	
G 0 2 B 1/04		G 0 2 B 1/04	
5/30		5/30	
審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-58806 (P2000-58806)

(22) 出願日 平成12年3月3日 (2000. 3. 3)

(31) 優先権主張番号 特願平11-55470

(32) 優先日 平成11年3月3日 (1999. 3. 3)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 道端 勇

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(72) 発明者 高田 昌人

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(72) 発明者 清水 邦夫

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セルロースエステルフィルム

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は特に輝点異物といわれる偏光板の直交状態で観察される異物を減少させることにある。

【解決手段】 セルロースエステルフィルム中に含有されるF e成分の量が1 p p m以下であることを特徴とするセルロースエステルフィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セルロースエステルフィルム中に含有される Fe 成分の量が 1 ppm 以下であることを特徴とするセルロースエステルフィルム。

【請求項 2】 セルロースエステルフィルム中に含有される Ca 成分の量が 60 ppm 以下であることを特徴とするセルロースエステルフィルム。

【請求項 3】 セルロースエステルフィルム中に含有される Mg 成分の量が 15～70 ppm であることを特徴とするセルロースエステルフィルム。

【請求項 4】 セルロースエステルフィルム中に含有される Fe 成分の量が 1 ppm 以下であり、Ca 成分の量が 60 ppm 以下でありかつ Mg 成分の量が 15～70 ppm であることを特徴とするセルロースエステルフィルム。

【請求項 5】 セルロースエステルを溶解してなるセルロースエステル溶液において、該セルロースエステル溶液に含まれる Fe 成分が、セルロースエステル溶液に含まれる固形分に対して 1 ppm 以下であることを特徴とするセルロースエステル溶液。

【請求項 6】 セルロースエステルを溶解してなるセルロースエステル溶液において、該セルロースエステル溶液に含まれる Ca 成分が、セルロースエステル溶液に含まれる固形分に対して 60 ppm 以下であることを特徴とするセルロースエステル溶液。

【請求項 7】 セルロースエステルを溶解してなるセルロースエステル溶液において、該セルロースエステル溶液に含まれる Mg 成分が、セルロースエステル溶液に含まれる固形分に対して 15～70 ppm 以下であることを特徴とするセルロースエステル溶液。

【請求項 8】 セルロースエステルを溶解してなるセルロースエステル溶液において、該セルロースエステル溶液に含まれる Fe 成分が、セルロースエステル溶液に含まれる固形分に対して 1 ppm 以下であり、かつ Ca 成分が同じく 60 ppm 以下であり、かつ Mg 成分が同じく 15～70 ppm であることを特徴とするセルロースエステル溶液。

【請求項 9】 請求項 5～8 の何れか 1 項に記載のセルロースエステル溶液を用いることを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 10】 Fe 成分の含有量が 1 ppm 以下であるセルローストリアセートを含むことを特徴とするセルローストリアセートフィルム。

【請求項 11】 綿花リンターを原料とし、かつ Ca 成分の含有量が 30 ppm 以下であるセルローストリアセートを含むことを特徴とするセルローストリアセートフィルム。

【請求項 12】 木材パルプを原料とし、かつ Ca 成分の含有量が 30～60 ppm であるセルローストリアセートを含むことを特徴とするセルローストリアセー

トフィルム。

【請求項 13】 綿花リンターを原料とし、かつ Mg 成分含有量が 15～20 ppm であるセルローストリアセートを含むことを特徴とするセルローストリアセートフィルム。

【請求項 14】 木材パルプを原料とし、かつ Mg 成分の含有量が 30～70 ppm であるセルローストリアセートを含むことを特徴とするセルローストリアセートフィルム。

10 【請求項 15】 綿花リンターを原料とし、かつ重合度が 250～300 であるセルローストリアセートを含むことを特徴とするセルローストリアセートフィルム。

【請求項 16】 木材パルプを原料とし、かつ重合度が 230～280 であるセルローストリアセートを含むことを特徴とするセルローストリアセートフィルム。

【請求項 17】 6% 粘度が 100～250 cp であるセルローストリアセートを含むことを特徴とするセルローストリアセートフィルム。

20 【請求項 18】 綿花リンターを原料とし、Fe 成分が 1 ppm 以下であり、かつ Ca 成分が 30 ppm 以下であり、かつ Mg 成分が 15～20 ppm であるセルローストリアセートを含むことを特徴とするセルローストリアセートフィルム。

【請求項 19】 木材パルプを原料とし、Fe 成分が 1 ppm 以下であり、かつ Ca 成分が 30～60 ppm であり、かつ Mg 成分が 30～70 ppm であるセルローストリアセートを含むことを特徴とするセルローストリアセートフィルム。

30 【請求項 20】 請求項 1、2、3、4、10、11、12 又は 13 に記載のセルロースエステルフィルムを用いたことを特徴とする光学フィルム。

【請求項 21】 請求項 20 に記載の光学フィルムを用いたことを特徴とする偏光板。

【請求項 22】 請求項 21 に記載の偏光板を用いたことを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

40 【発明の属する技術分野】 本発明は、液晶ディスプレイなどに用いられる偏光板の保護フィルムに関する。特に、保護フィルムとして適したセルロースエステルフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 液晶ディスプレイの偏光板に用いられる保護フィルムとしてはトリアセチルセルロースの様なセルロースエステルがその複屈折性が小さいことから、適しており、よく用いられている。

50 【0003】 偏光板は、一般に、ヨウ素や染料を吸着配向させたポリビニルアルコールフィルム等からなる偏光フィルムの表裏両側を、透明な樹脂層で積層した構成を

もっているが、トリアセチルセルロースフィルムの保護フィルムがこの透明な樹脂層として、良く使われている。

【0004】近年、液晶ディスプレイはCRTに代わるモニタとしての大画面・高画質化の為に開発が進んでいる。それに伴って、液晶用偏光板の保護フィルムに対する要求も厳しくなっている。特に偏光板の直交状態で観察される輝点異物といわれる異物の改善が強く望まれている。我々は鋭意検討の結果、本発明のセルロースエステルを使用することで輝点異物を改良できることを見

いだした。

【0005】  
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は特に輝点異物といわれる偏光板の直交状態で観察される異物を減少させることにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は以下の方法により達成されることを見いだした。

【0007】1. セルロースエステルフィルム中に含有されるFe成分の量が1ppm以下であることを特徴とするセルロースエステルフィルム。

【0008】2. セルロースエステルフィルム中に含有されるCa成分の量が60ppm以下であることを特徴とするセルロースエステルフィルム。

【0009】3. セルロースエステルフィルム中に含有されるMg成分の量が15~70ppmであることを特徴とするセルロースエステルフィルム。

【0010】4. セルロースエステルフィルム中に含有されるFe成分の量が1ppm以下であり、Ca成分の量が60ppm以下でありかつMg成分の量が15~70ppmであることを特徴とするセルロースエステルフィルム。

【0011】5. セルロースエステルを溶解してなるセルロースエステル溶液において、該セルロースエステル溶液中に含まれるFe成分が、セルロースエステル溶液に含まれる固形分に対して1ppm以下であることを特徴とするセルロースエステル溶液。

【0012】6. セルロースエステルを溶解してなるセルロースエステル溶液において、該セルロースエステル溶液中に含まれるCa成分が、セルロースエステル溶液に含まれる固形分に対して60ppm以下であることを特徴とするセルロースエステル溶液。

【0013】7. セルロースエステルを溶解してなるセルロースエステル溶液において、該セルロースエステル溶液中に含まれるMg成分が、セルロースエステル溶液に含まれる固形分に対して15~70ppm以下であることを特徴とするセルロースエステル溶液。

【0014】8. セルロースエステルを溶解してなるセルロースエステル溶液において、該セルロースエステル溶液中に含まれるFe成分が、セルロースエステル溶液

に含まれる固形分に対して1ppm以下であり、かつCa成分が同じく60ppm以下であり、かつMg成分が同じく15~70ppmであることを特徴とするセルロースエステル溶液。

【0015】9. 前記5~8の何れか1項に記載のセルロースエステル溶液を用いることを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

【0016】10. Fe成分の含有量が1ppm以下であるセルローストリアセテートを含むことを特徴とするセルローストリアセテートフィルム。

【0017】11. 綿花リンターを原料とし、かつCa成分の含有量が30ppm以下であるセルローストリアセテートを含むことを特徴とするセルローストリアセテートフィルム。

【0018】12. 木材パルプを原料とし、かつCa成分の含有量が30~60ppmであるセルローストリアセテートを含むことを特徴とするセルローストリアセテートフィルム。

【0019】13. 綿花リンターを原料とし、かつMg成分含有量が15~20ppmであるセルローストリアセテートを含むことを特徴とするセルローストリアセテートフィルム。

【0020】14. 木材パルプを原料とし、かつMg成分の含有量が30~70ppmであるセルローストリアセテートを含むことを特徴とするセルローストリアセテートフィルム。

【0021】15. 綿花リンターを原料とし、かつ重合度が250~300であるセルローストリアセテートを含むことを特徴とするセルローストリアセテートフィルム。

【0022】16. 木材パルプを原料とし、かつ重合度が230~280であるセルローストリアセテートを含むことを特徴とするセルローストリアセテートフィルム。

【0023】17. 6%粘度が100~250cpであるセルローストリアセテートを含むことを特徴とするセルローストリアセテートフィルム。

【0024】18. 綿花リンターを原料とし、Fe成分が1ppm以下であり、かつCa成分が30ppm以下であり、かつMg成分が15~20ppmであるセルローストリアセテートを含むことを特徴とするセルローストリアセテートフィルム。

【0025】19. 木材パルプを原料とし、Fe成分が1ppm以下であり、かつCa成分が30~60ppmであり、かつMg成分が30~70ppmであるセルローストリアセテートを含むことを特徴とするセルローストリアセテートフィルム。

【0026】20. 前記1、2、3、4、10、11、12又は13に記載のセルロースエステルフィルムを用いたことを特徴とする光学フィルム。

【0027】21. 前記20に記載の光学フィルムを用いたことを特徴とする偏光板。

22. 前記21に記載の偏光板を用いたことを特徴とする液晶表示装置。

【0028】本発明のセルロースエステルフィルムとしては、セルローストリアセテートフィルムが好ましい。他のセルロースエステルとしては、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）、セルロースアセテートブチレート（CAB）などが挙げられる。

【0029】セルロースエステルフィルムを形成するには、通常、溶媒にセルロースエステルを溶解したいわゆるドープといわれる溶液を溶液流延法により、支持体として回転するエンドレスベルト（製膜バンド）上に、又は支持体として回転するドラム上にを流延し製膜する。いわゆるベルト方式、ドラム方式とよばれている。流延の後溶媒の一部が支持体上で蒸発して、固化して得られたフィルムが剥離ロール等により剥離され、乾燥室にて残りの溶媒が乾燥されセルロースエステルフィルムになる。

【0030】又、原料となるトリアセチルセルロースの様なセルロースエステルはセルロースのアセチル化により製造されるが、反応時間によりアセチル化度の違いがでたり、分解物の影響により分子量分布が変わってくる。又分解物や不純物含量等も変わってくる。又、原料となる、セルロースとしては綿花由来のものと、木材パルプによるものがありそれぞれ分子量分布がもともと異なっていることから、幾分その性質がセルロースエステル（例えばセルローストリアセテート）になったときに異なってくることも知られている。

【0031】本発明者らは、鋭意検討の結果、前記のセルロースエステルフィルム及びセルローストリアセテートフィルムにより本発明の目的は達成されることを見いだした。

【0032】本発明の輝点異物とは2枚の偏光板をクロスニコル状態にして配置し、その間に前記光学フィルムをおき、一方の偏光板の側から光を当てて、他方の偏光板の側から観察したとき白く抜けて見える点であり、これがあるとディスプレイの欠陥となり、少ないほど液晶フィルムの性能上は好ましい。観察したときの粒径が0.01mm以上である輝点数が200個/cm<sup>2</sup>以下である事が好ましい。より好ましくは100個/cm<sup>2</sup>以下であり、更に好ましくは50個/cm<sup>2</sup>以下であり、最も好ましくは10個/cm<sup>2</sup>以下である。

【0033】これはセルロースエステルフィルムの異物部分で屈折率が異なるために偏光状態が阻害される為におこると考えられ、これはセルロースエステルフィルムの製膜過程においての微小な異物の混入であると考えられる。これらの異物は不溶解物と考えられるので、原因のひとつは例えば酢化の過程でアセチル化されずに残ったセルロースが絡んでいると推定される。酢化率をあげ

ようとすれば、酢化反応の時間を延長する必要がある。但し、反応時間を余り長くとると分解が同時に進行し、ポリマー鎖の切断やアセチル基の分解などがおこり、後述する、微量金属による不溶解物の生成という観点からも好ましくない結果をもたらす。従って、酢化度をあげ、分解をある程度抑える為には反応時間はある範囲に設定することが必要である。反応時間で規定することは反応条件が様々であり、反抗装置や設備その他の条件で大きく変わるので適切でない。

【0034】ポリマーの分解は進むにつれ、分子量分布が広がってゆくので、トリアセチルセルロースの場合にも、分解の度合いは通常用いられる重量平均分子量Mw/数平均分子量Mnの値で規定できる。すなわちセルローストリアセテートの酢化の過程で、余り長すぎて分解が進みすぎることがなく、かつ酢化には充分な時間酢化反応を行わせしめるための反応度合いのひとつの指標として重量平均分子量Mw/数平均分子量Mnの値をもちいることが、反応の装置や条件の制約を受けないのでべんりである。これらの数値は、綿花リンターと木材パルプでは原料の分子量分布等性質がやや異なっているので、最適値が少し違ってくる。又、木材パルプの中でも針葉樹パルプと広葉樹パルプがあり、針葉樹パルプの方が好ましい。綿花リンターを用いる場合、重量平均分子量Mw/数平均分子量Mnの値は、3.4~4.5の範囲が好ましく、木材パルプを用いるときには重量平均分子量Mw/数平均分子量Mnの値は3.5~5.0が好ましい。これらの値のセルローストリアセテート及びセルロースエステルを用いる事で本発明者らは上記の輝点異物が大きく改善されることを見いだした。

【0035】本発明のセルロースエステル（好ましくはトリアセチルセルロース）はセルロースエステルフィルム中に含まれている割合に応じて本発明の効果を発揮できるが、少なくとも30%以上セルロースエステルフィルム（好ましくはトリアセチルセルロースフィルム）中に含まれていることが好ましく、更に好ましいのは、50%以上であり、更に好ましいのは70%以上であり、更に好ましいのは90%以上であり、もっとも好ましいのは100%である。

【0036】セルロースエステルは又セルロースエステル中の微量金属成分によって影響を受ける。これらは製造工程で使われる水に関係していると考えられるが、不溶性の核となり得るような成分は少ない方が好ましく、鉄、カルシウム、マグネシウム等有機の酸性基を含んでいる可能性のあるポリマー分解物等と塩形成する事により不要物を形成する様な金属イオンの量は少ないことが好ましい。但し実際には各成分間のインタラクションやその他の因子も幾分か関係するので単純に少なければいいというようにはなっていないが、多すぎる値では問題を生ずる。

【0037】鉄（Fe）成分については、1ppm以下



であることが好ましい。これは綿花リンター、木材パルプいずれの原料を用いたものでも同じように、少ないことが好ましい。全くなくすることは製造上無理なので、製造上の下限である0.01ppmから1ppmの範囲が好ましい。

【0038】カルシウム(Ca)成分については、地下水や河川の水等に多く含まれ、これが多いと硬水となり、飲料水としても不適當であるが、カルボン酸や、スルホン酸等の酸性成分と又、多くの配位子と配位化合物すなわち、錯体を形成しやすく、多くの不要なカルシウムに由来するスカム(不溶性の澱、濁り)を形成する。

【0039】カルシウム(Ca)成分は60ppm以下であることが好ましく、特に綿花リンターを原料とするセルロースエステルにおいては、30ppm以下であることが好ましく、木材パルプを原料としたセルロースエステルにおいては、もう少し多く60ppm以下である。実用上は少ないほど好ましいが、製造上なくすることは難しく下限は10ppm程度であり、従って綿花リンターにおいては好ましくは10~30ppm、木材パルプにおいては10~60ppm、更に好ましくは30~60ppmである。綿花リンターを用いた場合と木材パルプを用いた場合で最適値は異なる。

【0040】マグネシウム(Mg)成分については、やはりカルシウムと同様に地下水中に多く含まれているものであり、やはり不要物の原因となるものである。これらのマグネシウム成分は、やはり多すぎると不溶分を生ずるので、多すぎることは好ましくない。但し、余りに少なすぎても、特性的にはよくない。最適の範囲は、15~70ppmであり、特に綿花リンターで15~20ppmであり、木材パルプで30~70ppmである。

【0041】本発明における微量金属成分すなわち鉄(Fe)分の含量、カルシウム(Ca)分の含量、マグネシウム(Mg)分の含量等の金属成分は、それぞれ絶乾したトリアセチルセルロース、セルロースエステル溶液又はセルロースエステルフィルムをマイクロダイジェスト湿式分解装置(硫酸分解)、アルカリ溶融で前処理を行った後、ICP-AES(誘導結合プラズマ発光分光分析装置)を用いて分析を行う事により定量した。

【0042】又、重合度(後述する粘度平均重合度)については、綿花リンターは250~300の重合度のものが好ましく、木材パルプでは230~280の範囲のものが好ましい。余り大きくなると不溶性成分が増加するので輝点異物にはよくない。又余り重合度が小さいと膜として物性が不十分であり、保護膜としての特性には適さない。

$$\eta_{rel} = T / T_0$$

$$[\eta] = (\ln \eta_{rel}) / C$$

$$DP = [\eta] / K_m$$

セルローストリアセテートの6%粘度は以下の様にして

【0043】同じように6%粘度(これも後述する)についても100~250cpの範囲であることが上記と同じく好ましい。

【0044】これらの要件は単独で効果を発揮するが、これらのうちの2つ以上のいくつかが同時に満足されるセルロースエステルを、又好ましくはトリアセチルセルロースを用いるとより効果が大きくなる。しかしながらもっとも効果が大きいのは、重量平均分子量Mw/数平均分子量Mnを上記範囲にもつセルロースエステル(好ましくはトリアセチルセルロース)を用いることが本発明の大きな要件であり、これらに鉄(Fe)分含量が1ppm以下、カルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)等の含量が上記値であり、重合度、6%粘度等が上記範囲であるセルロースエステルを用いるときであり、これら全てを満足することがもっとも好ましい。

【0045】セルロースエステルの平均分子量および分子量分布は、高速液体クロマトグラフィーを用い測定できるので、これを用いて数平均分子量、重量平均分子量を算出し、その比を計算することが出来る。

【0046】測定条件は以下の通りである。

溶媒: メチレンクロライド

カラム: Shodex K806, K805, K803G(昭和電工(株)製を3本接続して使用した。)

カラム温度: 25℃

試料濃度: 0.1質量%

検出器: RI Model 504(GLサイエンス社製)

ポンプ: L6000(日立製作所(株)製)

流量: 1.0ml/min

校正曲線: 標準ポリスチレンSTK standard ポリスチレン(東ソー(株)製) Mw=100000~500迄の13サンプルによる校正曲線を使用した。13サンプルは、ほぼ等間隔に得ることが好ましい。

【0047】又本発明における重合度とは、粘度平均重合度であり、セルロースエステル(例えばセルロースアセテート)の粘度平均重合度(DP)は、以下のようにして測定した。

【0048】絶乾したセルロースアセテート0.2gを精秤し、メチレンクロリド:エタノール=9:1(質量比)の混合溶媒100mlに溶解した。これをオストワルド粘度計にて25℃で落下秒数を測定し、重合度を以下の式により求めた。

【0049】

T: 測定試料の落下秒数

T<sub>0</sub>: 溶剤単独の落下秒数

C: 濃度(g/l)

K<sub>m</sub>: 6×10<sup>-4</sup>

測定した。

【0050】混合溶液（塩化メチレン：メタノール＝9：1）61.67gを三角フラスコに採取し、乾燥試料3.00gを投入し、密栓して横振り振盪機で約1.5時間振盪する。その後回転振盪機で約1時間振盪して完溶させる。得られた6質量／容量％の溶液を所定のオストワルド粘度計の標線まで移し、 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ の恒温槽で約15分間整温する。計時用標線間の流下時間を測定する。

【0051】次式により6％粘度を算出する。

6％粘度(cps)＝流下時間(s)×粘度計係数  
粘度計係数は粘度計校正用標準液を用いて、上記と同様の操作で流下秒数を測定して求める。

【0052】セルローストリアセレートフィルムのようなセルロースエステルフィルムを作製する為にセルロースエステルを溶解したドープを作製するのに用いる溶媒としては、メチレンクロライド等の低級脂肪族炭化水素塩化物の他、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール等の低級脂肪族アルコール、シクロヘキサノン、ジオキサン、トルエン、酢酸エチル、メチルセロソルブ等が適宜用いられる。例えばメチレンクロライドはトリアセチルセルロースに対する良溶媒であるが、良溶媒と共に、上記低級脂肪族アルコール等の貧溶媒を適宜用いることで、支持体上に流延したドープが冷却された時に、固化を促進することができる。

【0053】また、トリアセチルセルロースフィルムのようなセルロースエステルフィルム中に含有される成分として、適宜、可塑剤、剥離促進剤、紫外線吸収剤等の添加剤を加えることができる。可塑剤としては、トリフェニルホスフェート、トリエチルホスフェート等のリン酸エステル系可塑剤、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート等のフタル酸エステル系可塑剤、メチルフタリルエチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート等のグリコール酸エステル系可塑剤、或いは高分子可塑剤等を用いることができる。剥離促進剤は、ドープが固化して得られるフィルムを支持体から剥離し易くするものであり、例えば金属せっけん等が用いられる。また、紫外線吸収剤は、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、或いは、紫外線吸収ポリマー等を適宜使用する。これらはドープ中に添加するのが好ましい。

【0054】なお、半発明において好ましいトリアセチルセルロース（三酢酸セルロース）とは、1セルロース単位当たり3個有する水酸基のうちの、約3個がアセチル基に置換されたものであるが、3個の水酸基の全てが置換された酢化度62.5％のものから、酢化度56％程度のもので通常使用される。

【0055】特に好ましくは、酢化度が59.5～62.5％のセルローストリアセテートを70質量％以上含有するセルローストリアセレートフィルムである。更

に好ましい酢化度は60～62.5％であり、更に好ましくは61～62.5％である。

【0056】本発明のセルロースエステルフィルムを偏光板用保護フィルムとして用いる場合、膜厚が20～250 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは20～100 $\mu\text{m}$ であり、更に好ましくは20～60 $\mu\text{m}$ である。

【0057】次に、本発明の偏光板について説明する。本発明の偏光板は、本発明のセルロースエステルフィルムを偏光板用保護フィルムとして用いるものである。即ち第1の偏光板用保護フィルムと第2の偏光板用保護フィルムとで偏光子をサンドイッチする構成となっている。そして、第1の保護フィルム又は第2の保護フィルム（好ましくは両方の保護フィルム）は、セルロースエステルフィルムを有し、そのセルロースエステルフィルムが、Fe、Ca、Mg等の成分を本発明の範囲で含有するセルロースエステルを含むものである。

【0058】尚、偏光子とは沃素をポリビニルアルコールなどのフィルムに吸着させ延伸することによって得られたものが好ましい。

【0059】次に、本発明の液晶表示装置(Liquid crystal display)の一例について図1を用いて説明する。

【0060】本発明の液晶表示装置は、第1の偏光板31と液晶セル4と第1の偏光板31及び液晶セル4より内側に設けられた第2の偏光板32とを有する。又、光源として、第2の偏光板32より更に内側にバックライト5を設けてもよい。そして、第1の偏光板31は、第1の偏光子110と液晶セル4と対向していない側の前記第1の偏光子110の面に設けられた第1の保護フィルム21と、液晶セル4と対向している側の前記第1の偏光子110の面に設けられた第2の保護フィルム22とを有する。又、第2の偏光板32は、第2の偏光子120と、液晶セル4と対向している側の第2の偏光子120の面に設けられた第3の保護フィルム23と、液晶セル4と対向していない側の第2の偏光子120の面に設けられた第4の保護フィルム24とを有する。そして、少なくとも第1の保護フィルム21、第2の保護フィルム22、第3の保護フィルム23、第4の保護フィルム24のいずれか1つのフィルム（好ましくは、第2の保護フィルムと第3の保護フィルム、更に好ましくは全ての保護フィルム）は、セルロースエステルフィルムを有し、そのセルロースエステルフィルムは、Fe、Ca、Mg等の成分を本発明の範囲で含有するセルロースエステルを含むものである。

【0061】又、本発明のセルロースエステルフィルムを用いた偏光板用保護フィルム、偏光板、液晶表示装置は、TFT液晶表示装置に適用する場合に特に効果が顕著であり好ましい。

【0062】以下実施例により本発明を具体的に例示す

るが本発明はこれにより限定されるものではない。

【0063】

【実施例】以下の様にしてトリアセチルセルロースを作製した。

【0064】〈トリアセチルセルロースの作製〉

(TAC1) セルロース原料として綿化リンター100質量部を解砕し、40質量部の酢酸を添加し、40℃で20分間前処理活性化をした。その後、硫酸8質量部、無水酢酸260質量部、酢酸350質量部を添加し、36℃で120分間エステル化をした。24%酢酸マグネシウム水溶液11質量部で中和した後、63℃で30分間ケン化熟成し、トリアセチルセルロースを得た。これを10質量倍の酢酸水溶液(酢酸：水=1：1(質量比))を用いて、室温で120分間攪拌した後、濾過、乾燥させて精製トリアセチルセルロースTAC1を得た。

【0065】(TAC2) TAC1のエステル化時間を150分に変更した以外は同様にして精製トリアセチルセルロースTAC2を得た。

【0066】(TAC3) セルロース原料として綿化リンター100質量部を解砕し、40質量部の酢酸を添加し、40℃で20分間前処理活性化をした。その後、硫酸8質量部、無水酢酸260質量部、酢酸350質量部を添加し、36℃で240分間エステル化を行った。2

4%酢酸マグネシウム水溶液20質量部で中和した後、63℃で30分間ケン化熟成し、トリアセチルセルロースを得た。これを20質量倍の酢酸水溶液(酢酸：水=1：1(質量比))を用いて、室温で120分間攪拌した後、濾過、乾燥させて精製トリアセチルセルロースTAC3を得た。

【0067】(TAC4) TAC1のセルロース原料を広葉樹木材パルプに変更した以外は同様にして精製トリアセチルセルロースTAC4を得た。

【0068】(TAC5) TAC2のセルロース原料を広葉樹木材パルプに変更した以外は同様にして精製トリアセチルセルロースTAC5を得た。

【0069】(TAC6) TAC3のセルロース原料を針葉樹木材パルプに変更した以外は同様にして精製トリアセチルセルロースTAC6を得た。

【0070】(TAC7) TAC2のセルロース原料を針葉樹木材パルプに変更した以外は同様にして精製トリアセチルセルロースTAC7を得た。

【0071】表1に作製した各種のトリアセチルセルロースの本発明に係わる成分量及び特性値の測定結果を示した。

【0072】

【表1】

	名称	TAC1	TAC2	TAC3	TAC4	TAC5	TAC6	TAC7
6%粘度	cps	453	335	222	392	328	209	321
重合度	—	322	306	291	308	293	269	299
Ca	ppm	60	48.7	14.7	76	90.7	58.7	71
Mg	ppm	9.3	5.3	17.3	8	8	50	16.1
Fe	ppm	1.7	7.9	0.6	2.3	4.5	0.6	1
分子量M <sub>n</sub>	×10E4	10.2	9.2	6.9	7.4	6.9	6	9.3
分子量M <sub>w</sub>	×10E4	32.1	24	26.8	25.4	25	27.4	29.8
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>		3.1	2.7	3.9	3.4	3.6	4.6	3.2

【0073】試料1の作製を以下のように行った。以下のようにドーブ液を調製した。

トリアセチルセルロース	TAC3	100質量部
2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)		
ベンゾトリアゾール		2質量部
エチルフタリルエチルグリコレート		5質量部
メチレンクロライド		475質量部
エタノール		50質量部

以上を密閉容器に投入し、加熱し、攪拌しながら、完全に溶解した。ドーブを濾過した後、ベルト流延装置を用い、ドーブ温度33℃、1500mm幅でステンレスバンド支持体上に流延した。ステンレスバンド支持体で剥離可能となるまで溶媒を蒸発させた後、ステンレスバンド支持体上から剥離した。剥離した、トリアセチルセルロースフィルムを1300mm幅にスリットし、その後、乾燥ゾーンを多数のロールで搬送させながら乾燥を終了させ、1100mm幅にスリットし、膜厚80μm

【0074】

のトリアセチルセルロースフィルム試料1を得た。

【0075】作製した前記各種のトリアセチルセルロースを用いて、以下に示すように試料2～13を作製した。

【0076】すなわち、試料1のトリアセチルセルロースTAC3をトリアセチルセルロースTAC6に変更した以外は同様にして試料2を作製した。

【0077】以下同様にして、試料1のトリアセチルセルロースTAC3を表2に示すように別のトリアセチル



セルロースに代えることで試料3～13を作製した。

【0078】作製したトリアセチルセルロースフィルムを以下の方法にて輝点異物の検査を行った。

【0079】（フィルムの輝点異物の測定法）偏光板2枚を直交状態（クロスニコル）に配置し、その間に上記試料をおき、顕微鏡で25mm<sup>2</sup>あたりの輝点異物（白く抜けて見える直径10μm以上の異物）の数を100ヶ所測定し、その平均値を求めた。この時の顕微鏡の条件は倍率30倍で透過光源であった。輝点異物の数は少ないほど良好な特性である。

【0080】輝点異物を測定する場合に用いるこの場合の偏光板はガラス製のものが好ましい。セルロースエステルフィルムより作製された偏光板は偏光板自身に輝点異物が含まれているため、試料中の輝点異物と判別しづらいためである。又、試料と間隔を置いて偏光板を配置してもよい。試料と間隔を置いて偏光板を配置すると顕

ケン化工程	2mol/リットル-NaOH	40℃	90秒
水洗工程	水	30℃	45秒
中和工程	10質量% HCl	30℃	45秒
水洗工程	水	30℃	45秒

（液晶パネルの作製）15型TFT型カラー液晶ディスプレイLA-1529HM（NEC製）の偏光板を剥がし、液晶セルを挟むようにして、前記作製した偏光板2枚を偏光板の偏光軸がもとと変わらない様に互いに直交するように貼りつけ、15型TFTカラー液晶ディスプレイを作製した。

【0085】（偏光板の輝点異物測定法）ガラス製の偏光板を設置したライトボックス上に直交状態になるように偏光板試料を配置し、顕微鏡で25mm<sup>2</sup>あたりの輝点異物（白く抜けて見える直径10μm以上の異物）の

10

顕微鏡でピントの合う位置がずれるために試料中の輝点異物を特定できる。

【0081】又、偏光板、液晶パネルを以下のようにして作製し、偏光板、液晶パネルとしたときの輝点異物についても測定した。

【0082】〈偏光板の作製〉厚さ120μmのポリビニルアルコールフィルムを、沃素1kg、ホウ酸4kgを含む水溶液100kgに浸漬し50℃で6倍に延伸して偏光膜をつくった。この偏光膜の両面にアルカリケン化処理を行ったセルロースアセテートフィルム試料を完全ケン化型ポリビニルアルコール5%水溶液を粘着剤として各々貼り合わせ偏光板を作製した。

【0083】尚、セルローストリアセテートフィルムのケン化は、下記条件で、水洗、中和、水洗の順に行い、次いで80℃で乾燥を行った。

【0084】

顕微鏡の条件は倍率30倍であった。

【0086】（液晶パネルの輝点異物測定法）液晶パネルの表示を全面黒表示にして、ルーペで25mm<sup>2</sup>あたりの輝点異物（白く抜けて見える直径10μm以上の異物）の数を100ヶ所測定し、その平均値を求めた。この時のルーペの倍率は30倍であった。

【0087】又、更に各サンプルの加工性の検査も以下のように行った。

【0088】

【表2】

試料	種類	量(質量部)	種類	量(質量部)	輝点異物(個数)		
					フィルム	偏光板	液晶パネル
試料1	TAC3	100			2.3	2.3	2.1
試料2	TAC6	100			3.7	3.8	3.6
試料3	TAC1	100			184.5	183.8	183
試料4	TAC2	100			164.1	168.9	163.7
試料5	TAC4	100			538.2	540.4	537.3
試料6	TAC5	100			256.4	256	254.4
試料7	TAC7	100			92.2	93.8	91.1
試料8	TAC3	70	TAC6	30	2.7	2.7	2.6
試料9	TAC1	70	TAC4	30	290.6	291.2	290.5
試料10	TAC3	70	TAC7	30	17.7	17.9	16.7
試料11	TAC3	50	TAC7	50	36.1	36.8	35.8
試料12	TAC2	30	TAC6	70	19.2	20.1	18.5
試料13	TAC2	50	TAC6	50	42.1	43.2	40.3

【0089】以上の如く本発明のトリアセチルセルロースフィルムにおいては輝点異物の数が大幅に減少していることがわかる。

【0090】更に、フィルム試料の輝点異物の評価に加えて、フィルム各試料を作製するために調製した前記各

50

ドープ液についても以下の方法により安定性を評価した。

【0091】（溶液安定性）500質量部の各ドープ溶液を密閉ガラス容器に入れ、23℃で11時間保持、その後1時間で3℃になるように冷却し、3℃で11時間

保持、その後1時間で23℃になるように昇温するサイクルサーモ機に静置保管し、観察して以下の3段階にランク分けした。なお、Ca、Mg、Fe等の各成分の分析結果を各ドープ液及びこれから作製したフィルムと両方で行った結果も示した。

【0092】A：10日経過しても、透明性と均一性を保持し、不均一な状態とならない

B：3日経過すると、一部ゲル化し、不均一な状態となる

C：1日経過すると、一部ゲル化し、不均一な状態となる

【0093】

【表3】

試料	セルロースエステル溶液				セルロースエステルフィルム			備考
	Ca	Mg	Fe	液安定性	Ca	Mg	Fe	
	ppm	ppm	ppm		ppm	ppm	ppm	
試料 1	14.6	17.2	0.5	A	14.7	17.3	0.5	本発明
試料 2	58.8	50.1	0.6	A	58.8	50.0	0.6	本発明
試料 3	60.2	9.2	1.8	C	60.0	9.3	1.7	比較例
試料 4	48.5	5.2	7.9	C	48.7	5.1	8.0	比較例
試料 5	76.2	8.1	2.4	C	76.1	8.0	2.3	比較例
試料 6	90.8	8.0	4.6	C	90.7	8.1	4.7	比較例
試料 7	71.1	16.2	1.0	B	71.1	16.1	1.0	本発明
試料 8	27.8	27.2	0.6	A	27.9	27.1	0.6	本発明
試料 9	64.7	8.9	1.9	C	64.8	8.9	1.9	比較例
試料 10	31.6	16.9	0.7	A	31.7	16.9	0.7	本発明
試料 11	42.8	16.8	0.8	A	42.9	16.7	0.8	本発明
試料 12	58.6	50.1	0.6	A	58.7	50.0	0.6	本発明
試料 13	53.6	27.6	4.3	B	53.7	27.7	4.3	本発明

【0094】溶液においても本発明に係わるセルロースエステルは液安定性がよくゲル化したり不均一な状態となることがなく、異物を生じにくいことがわかる。

【0095】

【発明の効果】異物による欠陥の改良されたトリアセチルセルロースを使用することで優れた液晶用偏光板の保護フィルムが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】液晶表示装置の一例を示す図。

【符号の説明】

110、120 偏光子

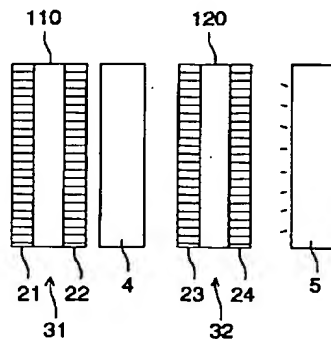
21、22、23、24 偏光板用保護フィルム

31、32 偏光板

4 液晶セル

5 バックライト

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 永安 浩一

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社  
社内